

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-176243  
 (43)Date of publication of application : 08.07.1997

(51)Int. Cl. C08F 38/00

// C09K 19/38

(21)Application number : 08-272046 (71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD  
 (22)Date of filing : 15.10.1996 (72)Inventor : OKAMOTO YOSHIO  
 YASHIMA EIJI

(30)Priority

Priority number : 07277504 Priority date : 25.10.1995 Priority country : JP

(54) NOVEL POLYMER OF ACETYLENE DERIVATIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a novel polymeric substance having unique optical functions by selecting a polymer mainly consisting of specified structural units.

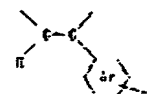
SOLUTION: An acetylene derivative monomer represented by formula I (wherein formula II is a 5-14C aryl or heteroaryl; X is a releasable H or a t-amino-containing substituent having a molecular weight of 100 or below) is polymerized at -98 to +120° C for 1-50hr in the presence of a polymerization catalyst being a compound of a transition metal such as W, Mo, Ru or Rh, desirably a transition metal complex catalyst such as [RhCl(NBD)]<sub>2</sub> (wherein NBD is norbornadiene) in a solvent (e.g. benzene or diethyl ether) inert to the starting monomer, the polymer to be formed and the catalyst to obtain an acetylene derivative polymer mainly consisting of structural units represented by formula III (wherein group II and X are defined as above) and having a degree of polymerization of 5 or above. The groups represented by formula I and formula II in formula III are selected from groups of formula IV, and X is selected from among NH<sub>2</sub> and like groups. It is particularly desirable that formula II is formula V and X is COOH.



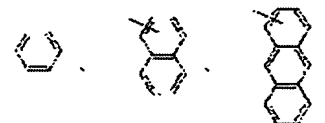
I



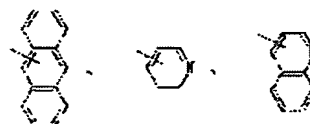
II



III



IV



V

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.06.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted]

registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

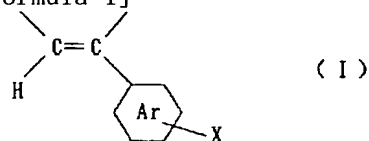
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.


## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polymer of the new acetylene derivative whose degree of polymerization the configuration unit expressed with the following formula (I) is made into a subject, and is five or more.

[Formula 1]



(式中、 は炭素数 5 ~ 14 の

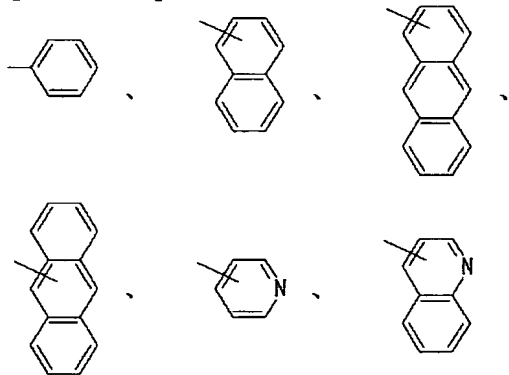
It is the molecular weight which has the hydrogen atom or the 3rd class amino group from which an example and X can be isolated for an aryl group or a hetero aryl group. 100 or less substituent is shown.

[Claim 2] Formula [\*\* 2]



The polymer of the new acetylene derivative according to claim 1 with which it comes out and the radical expressed is chosen from one which is expressed with the following formula of radicals.

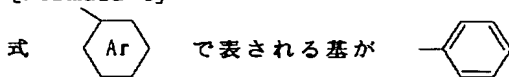
[Formula 3]



[Claim 3] X Formula -NH<sub>2</sub> and -CH<sub>2</sub> -- NH<sub>2</sub>, -N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C(=O) H, -SH, -CONH<sub>2</sub>, -OH, and -COOH or -- Polymer of the new acetylene derivative according to claim 1 or 2 chosen from one which is expressed with -SO<sub>3</sub>H of radicals.

[Claim 4]

[Formula 4]



come out and it is -- X Polymer of the new acetylene derivative according to claim 1  
which is -COOH.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polymer of a new acetylene derivative. The polymer of the acetylene derivative of this invention has stereoregularity, and has the peculiar property in which the bottom circular dichroism of optically active compound existence is shown, and the use as functional materials, such as a chiral sensor and an optical-resolution agent, is expected.

[0002]

[Description of the Prior Art] Many high polymers used as functional materials, such as an optical-resolution agent, liquid crystal, and a non-linear optical material, are known from the former. For example, the polymer of optical activity methacrylic-acid triphenylmethyl is indicated by JP, 56-106907, A, this matter has the helical structure, high optical activity is shown, and it is indicated that it is useful as an optical-resolution agent. Moreover, the polymer of an optical activity acrylic-acid amide is indicated by JP, 56-167708, A, this matter shows big optical activity based on that molecular dissymmetry, and it is indicated that it is useful as an optical-resolution agent. Furthermore, the optical activity Pori (meta) acrylamide compound is indicated by JP, 63-1446, A, this matter has the optical-activity radical in the side chain, and it is indicated that it is useful as an adsorbent for dividing racemic-modification mixture into those optical antipodes. And the liquid crystal constituent using an optical activity high molecular compound is indicated by JP, 1-79230, A.

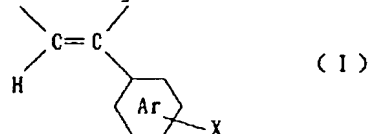
[0003] Thus, various kinds of high polymers have the optical peculiar function, and are applied to various applications. And social needs are diversified increasingly and research prospers now. The purpose of this invention is to offer the new high polymer which has a unique optical function under such a background.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem. That is, this invention makes a subject the configuration unit expressed with the following formula (I), and offers the polymer of the new acetylene derivative whose degree of polymerization is five or more.

[0005]

[Formula 5]



(式中、 Ar は炭素数 5 ~ 14 の

[0006] It is the molecular weight which has the hydrogen atom or the 3rd class amino group from which an example and X can be isolated for an aryl group or a hetero aryl

group. 100 or less substituent is shown.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail. It sets at a ceremony (I) and is a formula [0008].

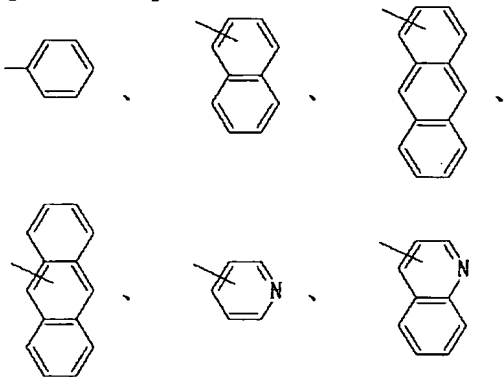
[Formula 6]



[0009] It comes out, and although the radical expressed shows the aryl group or hetero aryl group of carbon numbers 5-14, the radical specifically expressed with the following formula is mentioned.

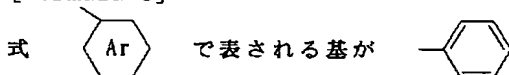
[0010]

[Formula 7]



[0011] moreover, it sets at a ceremony (I), although X shows a with a molecular weight of 100 or less which has the hydrogen atom or the 3rd class amino group which can separate substituent Specifically, it is a formula. - They are  $\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , and  $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ .  $-\text{SH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{OH}$  The radical expressed with  $-\text{COOH}$  and  $-\text{SO}_3\text{H}$  is mentioned. Also in the polymer of the acetylene derivative which makes a subject the configuration unit expressed with the above-mentioned formula (I), it is [0012].

[Formula 8]

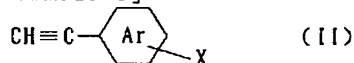



[0013] come out and it is -- X Especially the thing that is  $-\text{COOH}$  is desirable. The polymerization degree of the polymer of the acetylene derivative of this invention is 100 preferably, although it is five or more. It is above.

[0014] The polymer of the acetylene derivative of this invention is obtained by carrying out the polymerization of the acetylene derivative monomer expressed with the following formula (II).

[0015]

[Formula 9]



(式中、  及び Xは

[0016] The same semantics as the above is shown.

As a polymerization catalyst used in case the polymerization of the acetylene derivative monomer expressed with the above-mentioned formula (II) is carried out, although the compound of transition metals, such as W, Mo, Ru, and Rh, is suitable, it is 2 preferably (NBD). It is a transition metal complex catalyst [ like ]. In addition, NBD shows norbornadiene here.

[0017] Although common solvents, such as benzene, toluene, a tetrahydrofuran, dioxane,

dimethoxyethane, diethylether, a pyridine, tetrahydropyran, dimethyl sulfoxide, and dimethylformamide, are usable as a solvent in a polymerization reaction, about a thing with reactivity with the monomer of a reaction raw material, the polymer obtained, and the above-mentioned catalyst, it is not suitable. Polymerization reaction temperature has -98 degrees C - desirable +120 \*\*, and -78 degrees C - its +80 degrees C are still more desirable. Polymerization reaction time has 1 - 50 desirable hours.

[0018] The desirable example of the polymer of the acetylene derivative by this invention is polyphenyl acetylene which has a carboxyl group, as shown in an example 1. This polymer shows the induction circular dichroism (ICD) of a fission mold to an optical activity amine. With this peculiar property, it can use especially as a chiral sensor. Moreover, it can use also as a chiral stationary phase for HPLC by supporting to silica gel under existence of an optical activity amine. The same application is possible also for the polyphenyl acetylene which has other functional groups. For example, polyphenyl acetylene, poly pyridyl acetylene, etc. which have an amino group show ICD to an optical activity carboxylic acid. Moreover, the same application is possible also for the polyphenyl acetylene which has a hydroxyl group, a thiol group, an amide group, a sulfonic group, etc.

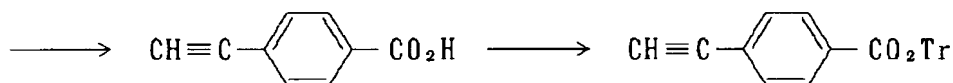
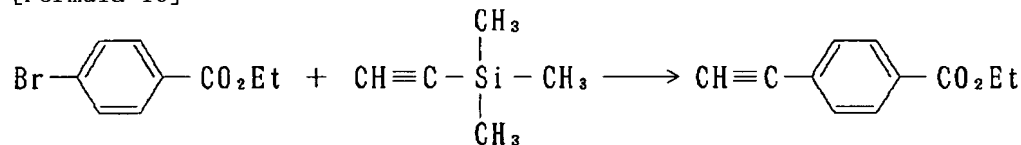
[0019]

[Example] It cannot be overemphasized that it is not that by which this invention is limited to these examples hereafter although an example explains this invention concretely.

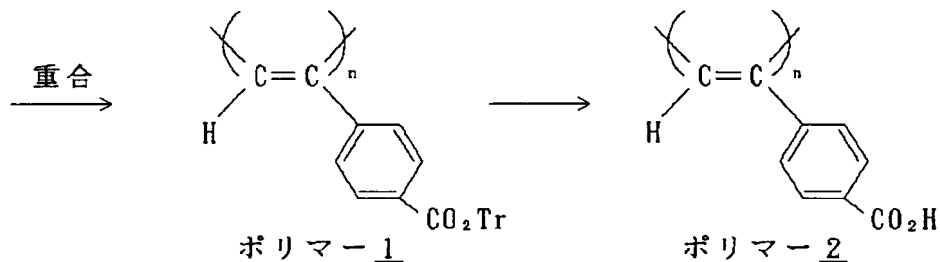
[0020] Example 1: The scheme of synthetic composition of polyphenyl acetylene which has a carboxyl group is as follows.

[0021]

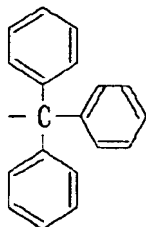
[Formula 10]



( 1 )



(上記一連の式中、Etはエチル基、Trは



nは重合度を示す。)

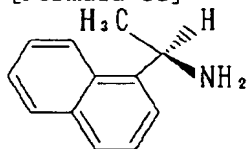
[0022] (1) Synthetic 4-BUROMO ethyl benzoate of 4-triphenyl methyloxy carbonyl phenyl acetylene (1) About 6.5ml (43.7mmol), it is triethylamine under palladium catalyst existence. Inside [ of 150ml ], and 90-degree-C, 7-hour and trimethylsilyl acetylene 15.4ml (110mmol) It was made to react and the column chromatography (an eluate is ethyl-acetate:hexane =2:1) by silica gel separated the product. this -- ethanol 40ml -- inside and 1 N-NaOH Benzoic-acid derivative which hydrolyzed by 60ml and was obtained 4.3g (30mmol) -- toluene 30ml-triethylamine 15ml -- the inside of a mixed solvent, and 50 degrees C -- 6 hours and triphenylmethyl chloride It was made to react with 9.8g (35mmol), and the specified substance was obtained. Purification was performed by recrystallizing in a benzene-hexane (3:1). The yield of 16.2g (47% of yield), the melting point It was 159.0-160.5 \*\*. Acetylene obtained by drawing 1 (4-triphenyl methyloxy carbonyl phenyl) 1 H-NMR spectrum is shown.

[0023] (2) 1.0g of polymerization (4-triphenyl methyloxy carbonyl phenyl) acetylene (1) (2.6mmol) [RhCl(NBD)]<sub>2</sub> (NBD= norbornadiene) 5.9mg is used as a catalyst, and it is a tetrahydrofuran. The polymerization was carried out at 30 degrees C among 5.1ml for 3 hours, and the polymer (the following polymer 1 and brief sketch) of acetylene (4-triphenyl methyloxy carbonyl phenyl) (1) was obtained. It was 0.70g (70% of yield) in yield. methanol 30ml which contains a small amount of hydrochloric acid for this -- after stirring until the polymer melted completely, and it condensed the solvent and the ether often washed in inside, it was made to dry and Pori (4-hydroxy carbonyl phenylacetylene) (the following polymer 2 and brief sketch) was obtained quantitatively. The number average molecular weight of a polymer 2 was 1,000,000. the place which measured 1H-NMR spectrum about the polymer 2 -- stereoregularity -- almost -- It was 100% cis--tolan SODIO. It is a polymer 2 to drawing 2 . 1 H-NMR spectrum is shown.

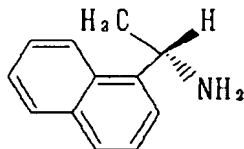
[0024] (3) The dissymmetry discernment ability polymer 2 was the solid-state of red yellow, has absorption in an ultraviolet-visible region, and showed the induction circular dichroism (ICD) peak of a fission mold to this field under (R)- [ which is the optical activity amine expressed with the following type ], or (S)-1-(1-naphthyl) ethylamine (3) existence. an optical activity amine -- the carboxylic acid and salt of a polymer 2 -- forming -- therefore, a principal chain -- right and left -- either -- since the distorted helical structure was formed in the one direction, it is thought that ICD appeared.

[0025]

[Formula 11]



(R)- 3



(S)- 3

[0026] The absorption spectrum and CD spectrum of a polymer 2 under (R)- [ which was performed to drawing 3 on the following conditions ] or (S)-1-(1-naphthyl) ethylamine (3) existence are shown. In addition, a is [ CD spectrum of polymer 2-(R)-3 and c of CD spectrum of polymer 2-(S)-3 and b ] the absorption spectrums of polymer 2-(S)-3 among drawing 3 .

[0027] A 2:1.0 mg/ml (6.8mmol monomeric unit) <Measuring condition> polymer (R) - or (S)-1-(1-naphthyl) ethylamine (3):34mmol ((3) / polymer 2=50 mol/mol) solvent: -- dimethyl sulfoxide (DMSO) cel length: -- 0.05cm absorption spectrum: -- Jasco Corp. JASCO Ubest-55CD spectrum: -- Jasco Corp. JASCO J-720L.

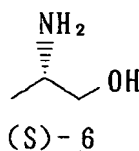
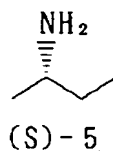
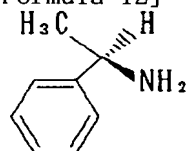
[0028] Although the polymer 2 showed ICD similarly under the existence of other optical-activity amines 4-13 expressed with the following type, the pattern and reinforcement of fission of ICD changed with absolute configurations, configurations, etc. of the amine to be used, and when all had the the same absolute configuration, in the case of primary amine, except for the amine of 7, it turned out that ICD of a same



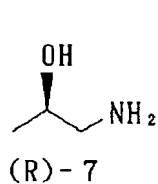
sign is shown. If this property is used, it is possible to use ICD of a polymer 2 as a means to expect the absolute configuration of various first-class optical-activity amines. On the other hand, ICD with the same said also of other the second class and the third class amines was shown. The inclination for ICD to also become strong was seen, so that the dimension height of these amines was large.

[0029]

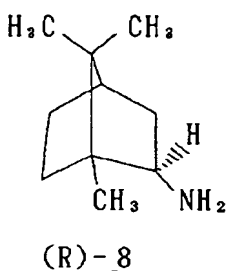
[Formula 12]



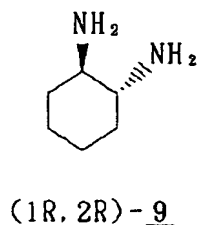
(R)-4



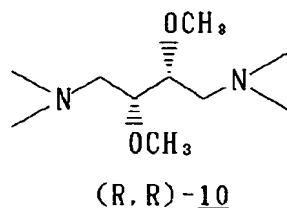
(R)-7



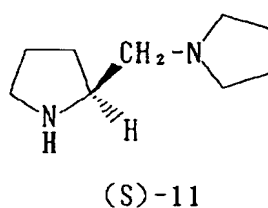
(R)-8



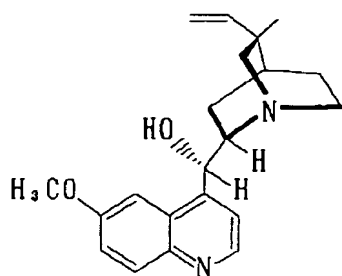
(1R, 2R)-9



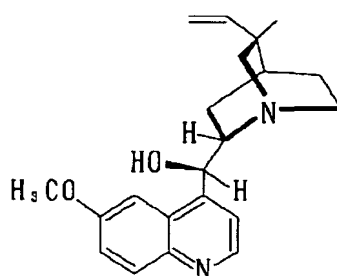
(R, R)-10



(S)-11



(8R, 9S)-12



(8S, 9R)-13

[0030] The result of ICD was collectively shown in Table 1. The polymer 2 showed ICD also in the state of the film. 1mg of a polymer 2, and 6.8mmol(s) of (R)-3 As a result of melting to DMSO 1ml, carrying out the cast to a quartz plate and measuring the desiccation back ICD (the 4th step of Table 1), ICD stronger about 3 times than what was measured in the solution under the same conditions was shown.

[0031] In addition, the Measuring condition of ICD in Table 1 is as follows.

< Measuring condition >a: -- concentration [ of a polymer 2 ]; -- 1.0mg [/ml ] solvent; -- dimethyl sulfoxide (DMSO)

A chiral amine / polymer 2 (mole ratio); 50 [theta] ; Unit (degree cm<sup>2</sup> dmol<sup>-1</sup>) lambda; unit b (nm): It measured in the state of the same c:film as a except a chiral amine / polymer 2(mole ratio) =10.

[0032]

[Table 1]

ポリマー 2 とアミン錯体の分裂型コットン効果の符号及びモル楕円率〔 $\theta$ 〕

アミン	第 1 コットン		第 2 コットン		第 3 コットン	
	符号	$[\theta]10^{-3}$ (1)	符号	$[\theta]10^{-4}$ (1)	符号	$[\theta]10^{-4}$ (1)
(R)-(+)-3 *	+	1.93 (447.0)	—	2.52 (375.5)	+	2.35 (334.0)
(S)-(-)-3 *	—	2.60 (447.0)	+	2.49 (375.5)	—	2.44 (334.0)
(R)-(+)-3 *	+	0.36 (447.0)	—	0.44 (375.5)	+	0.40 (334.0)
(R)-(+)-3 *	+	1.40 (447.0)	—	1.33 (375.0)	+	0.88 (316.0)
(R)-(+)-4 *	+	0.84 (440.5)	—	1.03 (376.5)	+	0.95 (334.0)
(S)-(+)-5 *	—	—	+	0.14 (377.5)	—	0.14 (330.0)
(S)-(+)-6 *	—	2.00 (438.5)	+	2.47 (373.0)	—	2.81 (330.0)
(R)-(-)-7 *	—	1.28 (447.0)	+	1.63 (373.0)	—	2.00 (334.0)
(R)-(+)-8 *	+	3.48 (441.0)	—	2.36 (372.0)	+	2.38 (334.0)
(R,R)-(-)-9 *	—	—	—	0.30 (378.0)	+	0.28 (330.0)
(R,R)-(-)-10 *	—	—	+	0.06 (386.0)	—	0.12 (334.0)
(S)-(+)-11 *	+	0.83 (435.0)	—	1.20 (374.0)	+	1.21 (341.0)
(8R,9S)-(+)-12 *	—	4.53 (442.0)	+	2.45 (376.0)		—
(8S,9R)-(-)-13 *	+	4.57 (447.0)	—	2.12 (385.0)		—

[0033]

[Effect of the Invention] The polymer of the new acetylene derivative by this invention can be used as a kind of chiral sensor which used that induction of the dissymmetry of a polymer was carried out regularly by the interaction with an optical activity low molecular weight compound. Moreover, it is useful also as an optical-resolution agent.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-176243

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 38/00	M J U		C 0 8 F 38/00	M J U
// C 0 9 K 19/38		9279-4H	C 0 9 K 19/38	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-272046

(22) 出願日 平成8年(1996)10月15日

(31) 優先権主張番号 特願平7-277504

(32) 優先日 平7(1995)10月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 岡本 佳男

愛知県名古屋市中区矢田町2-66-222

(72) 発明者 八島 栄次

愛知県西加茂郡三好町三好丘5-1-11,  
3-1103

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

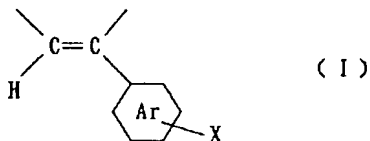

(54) 【発明の名称】 新規なアセチレン誘導体の重合体

(57) 【要約】

【課題】 ユニークな光学的機能を持つ新規な高分子物質の提供。

【解決手段】 下記の式 (I) で表される構成単位を主体とし、重合度が5以上である新規なアセチレン誘導体の重合体。

【化1】

(式中、 は炭素数 5 ~ 14 の

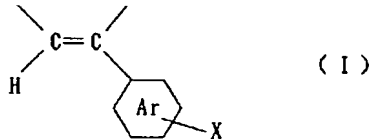
アリール基又はヘテロアリール基、Xは-NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>,  
-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C(=O)H, -SH, -CONH<sub>2</sub>, -OH,  
-COOH, -SO<sub>3</sub>H等の遊離可能な水素原子又は3級アミノ基  
を有する分子量 100以下の置換基を示す。)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の式 (I) で表される構成単位を主体とし、重合度が 5 以上である新規なアセチレン誘導体の重合体。

## 【化 1】



(式中、 は炭素数 5 ~ 14 の

アリール基又はヘテロアリール基を示し、X は遊離可能な水素原子又は 3 級アミノ基を有する分子量 100 以下の置換基を示す。)

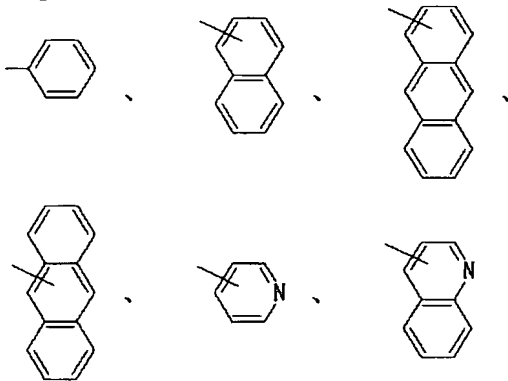
## 【請求項 2】 式

## 【化 2】



で表される基が下記の式で表されるいずれかの基より選ばれる請求項 1 記載の新規なアセチレン誘導体の重合体。

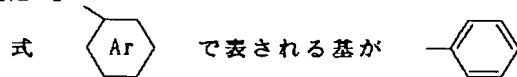
## 【化 3】



【請求項 3】 X が式  $-NH_2$ ,  $-CH_2NH_2$ ,  $-N(CH_3)_2$ ,  $-CH_2N(CH_3)_2$ ,  $-C(=O)H$ ,  $-SH$ ,  $-CONH_2$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  又は  $-SO_3H$  で表されるいずれかの基より選ばれる請求項 1 又は 2 記載の新規なアセチレン誘導体の重合体。

## 【請求項 4】

## 【化 4】



であり、X が  $-COOH$  である請求項 1 記載の新規なアセチレン誘導体の重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

2

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なアセチレン誘導体の重合体に関するものである。本発明のアセチレン誘導体の重合体は、立体規則性を有し、光学活性化合物存在下円偏光二色性を示すという独特な性質があり、キラルセンサー、光学分割剤等の機能材料としての利用が期待される。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】光学分割剤、液晶、非線形光学材料等の機能材料として利用されている高分子物質は、従来から多く知られている。例えば、特開昭 56-106907 号公報には光学活性なメタクリル酸トリフェニルメチルの重合体が開示され、この物質はらせん構造を有しており、高い旋光性を示し、光学分割剤として有用であることが記載されている。また、特開昭 56-167708 号公報には光学活性なアクリル酸アミドの重合体が開示され、この物質はその分子不斉に基づいて大きな旋光性を示し、光学分割剤として有用であることが記載されている。更に特開昭 63-1446 号公報には光学活性なポリ(メタ)アクリルアミド化合物が開示され、この物質は側鎖に光学活性基を有しており、ラセミ体混合物をそれらの光学対掌体に分離するための吸着剤として有用なことが記載されている。そして、特開平 1-79230 号公報には光学活性な高分子化合物を用いた液晶組成物が開示されている。

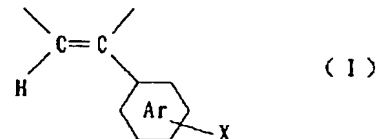
【0003】このように、各種の高分子物質が光学的な独特の機能を有しており、いろいろな用途に応用されている。そして、現在、ますます社会的ニーズが多様化して、研究が盛んになってきている。本発明の目的は、このような背景の下に、ユニークな光学的機能を持つ新規な高分子物質を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、下記の式 (I) で表される構成単位を主体とし、重合度が 5 以上である新規なアセチレン誘導体の重合体を提供するものである。

## 【0005】

## 【化 5】



(式中、 は炭素数 5 ~ 14 の

【0006】アリール基又はヘテロアリール基を示し、X は遊離可能な水素原子又は 3 級アミノ基を有する分子量 100 以下の置換基を示す。)

3

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。式(I)において、式

【0008】

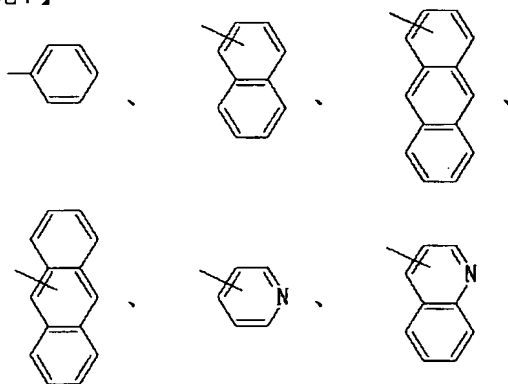
【化6】



【0009】で表される基は、炭素数5～14のアリール基又はヘテロアリール基を示すが、具体的には下記の式

【0010】

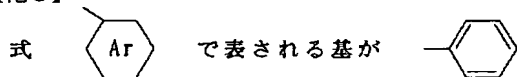
【化7】



【0011】また式(I)において、Xは遊離可能な水素原子又は3級アミノ基を有する分子量100以下の置換基を示すが、具体的には、式-NH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-C(=O)H、-SH、-CONH<sub>2</sub>、-OH、-COOH、-SO<sub>3</sub>Hで表される基等が挙げられる。上記の式(I)で

【0012】

【化8】

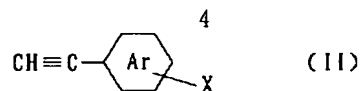


【0013】であり、Xが-COOHであるものが特に好ましい。本発明のアセチレン誘導体の重合体の重合度は5以上であるが、好ましくは100以上である。

【0014】本発明のアセチレン誘導体の重合体は、下記の式(II)で表されるアセチレン誘導体モノマーを重合することにより得られる。

【0015】

【化9】



(式中、 及び Xは

【0016】前記と同じ意味を示す。)

上記の式(II)で表されるアセチレン誘導体モノマーを重合する際に用いられる重合触媒としては、W、Mo、Ru、Rh等の遷移金属の化合物が適当であるが、好ましくは、[RhCl(NBD)]<sub>2</sub>のような遷移金属錯体触媒である。なお、ここで、NBDはノルボルナジエンを示す。

【0017】重合反応における溶媒としては、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ピリジン、テトラヒドロピラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の一般的な溶媒が使用可能であるが、反応原料のモノマー、得られる重合体及び上記の触媒との反応性があるものについては適当でない。重合反応温度は-98℃～+120℃が好ましく、-78℃～+80℃が更に好ましい。重合反応時間は1～50時間が好ましい。

【0018】本発明によるアセチレン誘導体の重合体の好ましい例は、実施例1に示すように、カルボキシル基を有するポリフェニルアセチレンである。この重合体は、光学活性なアミンに対して、分裂型の誘起円偏光二色性(ICD)を示す。この独特な性質により、特にキラルセンサーとして利用できる。また、光学活性なアミンの存在下、シリカゲルに担持することにより、HPLC用キラル固定相としても利用できる。他の官能基を有するポリフェニルアセチレンも同様の応用が可能である。例えば、アミノ基を有するポリフェニルアセチレン、ポリピリジルアセチレン等は、光学活性なカルボン酸に対してICDを示す。また、水酸基、チオール基、アミド基、スルホン酸基等を有するポリフェニルアセチレンも同様の応用が可能である。

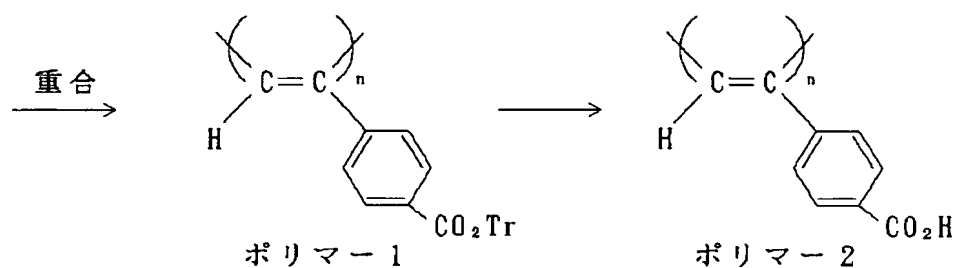
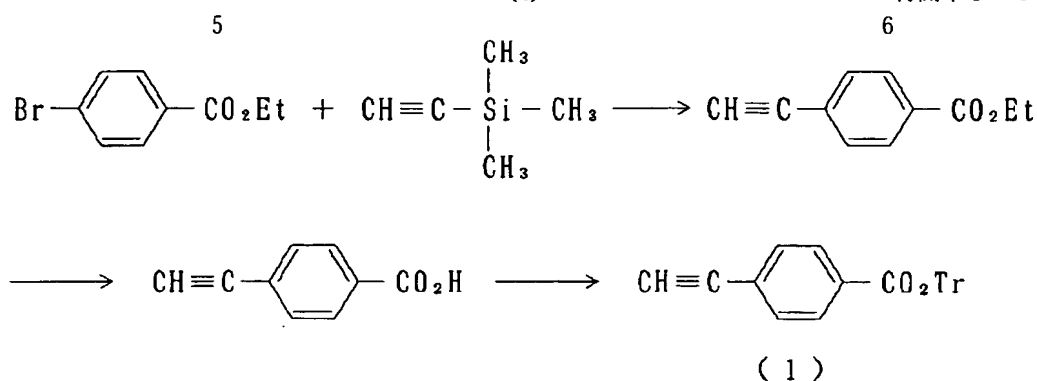
【0019】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではないことは言うまでもない。

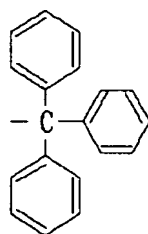
【0020】実施例1：カルボキシル基を有するポリフェニルアセチレンの合成  
合成のスキームは次の通りである。

【0021】

【化10】



(上記一連の式中、Etはエチル基、Trは  $-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、



$n$  は重合度を示す。)

【0022】(1) (4-トリフェニルメチルオキシカルボニルフェニル) アセチレン (1) の合成

4-プロモ安息香酸エチル 6.5ml (43.7mmol)を、パラジウム触媒存在下に、トリエチルアミン 150ml中、90℃、7時間、トリメチルシリルアセチレン15.4ml (110mmol)と反応させて、生成物をシリカゲルによるカラムクロマトグラフィー（溶離液は、酢酸エチル：ヘキサン＝2：1）で分離した。これをエタノール40ml中、1N-NaOH 60mlで加水分解して、得られた安息香酸誘導体4.3g (30mmol)をトルエン30ml-トリエチルアミン15ml混合溶媒中、50℃で6時間、トリフェニルメチルクロリド 9.8g (35mmol)と反応させ、目的物を得た。精製はベンゼン-ヘキサン（3：1）で再結晶することにより行った。収量16.2g（収率47%）、融点 159.0～160.5℃であった。図1に得られた（4-トリフェニルメチルオキシカルボニルフェニル）アセチレンの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す。

【0023】(2) 重合

(4-トリフェニルメチルオキシカルボニルフェニル) 50

アセチレン (1) の 1.0 g (2.6 mmol) を、触媒として  $[R_4HC1(NBD)]_2$  (NBD=ノルボルナジエン) 5.9 mg を用いて、テトラヒドロフラン 5.1 ml 中、30℃ で 3 時間重合させ、(4-トリフェニルメチルオキシカルボニルフェニル) アセチレン (1) のポリマー (以下ポリマー 1 と略記) を得た。収量 0.70 g (収率 70%) であった。これを少量の塩酸を含むメタノール 30 ml 中で、ポリマーが完全に溶けるまで攪拌した後、溶媒を濃縮し、エーテルでよく洗浄してから、乾燥させて、ポリ(4-ヒドロキシカルボニルフェニルアセチレン) (以下ポリマー 2 と略記) を定量的に得た。ポリマー 2 の数平均分子量は 1,000,000 であった。ポリマー 2 について、 $^1H$ -NMR スペクトルを測定したところ、立体規則性はほぼ 100% シス-トランソイドであった。図 2 にポリマー 2 の  $^1H$ -NMR スペクトルを示す。

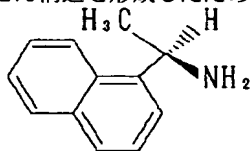
【0024】(3) 不齊識別能

ポリマー 2 は赤黄色の固体で、紫外-可視領域に吸収を有し、下記式で表される光学活性なアミンである (R) -又は (S) -1-(1-ナフチル) エチルアミン

7

8

(3) 存在下、この領域に分裂型の誘起円偏光二色性 (ICD) ピークを示した。光学活性なアミンがポリマー2のカルボン酸と塩を形成し、そのため、主鎖が左右どちらか一方にねじれたらせん構造を形成したため、\*

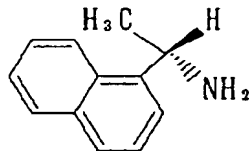


(R)-3

\* ICDが現れたものと考えられる。

【0025】

【化11】



(S)-3

【0026】図3に下記条件で行った、(R)-又は (S)-1-(1-ナフチル)エチルアミン(3)存在下のポリマー2の吸収スペクトル及びCDスペクトルを示す。尚、図3中、aはポリマー2-(S)-3のCDスペクトル、bはポリマー2-(R)-3のCDスペクトル、cはポリマー2-(S)-3の吸収スペクトルである。

【0027】<測定条件>

ポリマー2：1.0mg/ml (6.8mmol モノマー単位)

(R)-又は (S)-1-(1-ナフチル)エチルアミン(3)：34mmol ((3)/ポリマー2=50mol/mol)

溶媒：ジメチルスルホキシド (DMSO)

セル長：0.05cm

吸収スペクトル：日本分光(株) JASCO Ubest-55

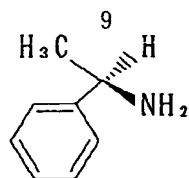
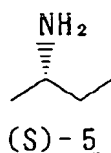
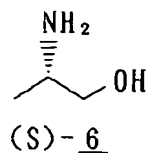
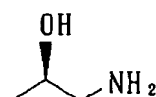
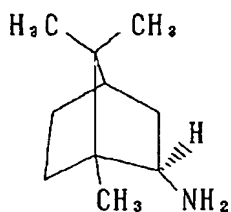
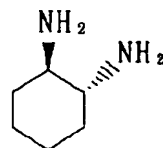
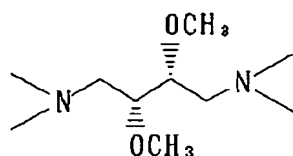
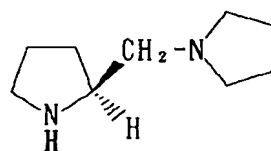
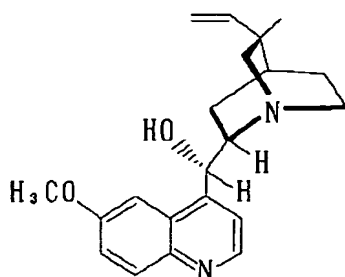
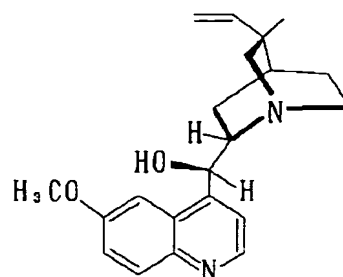
CDスペクトル：日本分光(株) JASCO J-720L。

【0028】ポリマー2は下記式で表される他の光学活性アミン4~13の存在下でも同様にICDを示したが、ICDの分裂のパターンと強度は、用いるアミンの絶対配置と形状等によって変化し、一級アミンの場合は、7のアミンを除き、いずれも絶対配置が同じであれば、同符号のICDを示すことがわかった。この性質を利用すると、様々な一級光学活性アミンの絶対配置を予想する手段として、ポリマー2のICDを利用することが可能である。一方、他の二級及び三級アミンも同様のICDを示した。これらアミンの嵩高さが大きいほどICDも強くなる傾向が見られた。

【0029】

【化12】

(6)

特開平9-176243  
10(R)-4(S)-5(S)-6(R)-7(R)-8(1R, 2R)-9(R, R)-10(S)-11(8R, 9S)-12(8S, 9R)-13

【0030】表1にICDの結果をまとめて示した。ポリマー2は、膜状態でもICDを示した。ポリマー2の1mgと、(R)-3の6.8mmolを、DMSO 1mlに溶かし、石英板にキャストし、乾燥後ICDを測定した結果(表1の4段目)、同じ条件下で溶液中で測定したものより3倍程度強いICDを示した。

【0031】尚、表1中のICDの測定条件は以下の通りである。

<測定条件>

a:

ポリマー2の濃度; 1.0mg/ml

溶媒; ジメチルスルホキシド (DMSO)

キラルアミン/ポリマー2 (モル比); 50

[θ]; 単位 (degree cm<sup>2</sup> dmol<sup>-1</sup>)

λ; 単位 (nm)

b: キラルアミン/ポリマー2 (モル比) = 10以外はaと同じ

c: 膜状態で測定した。

【0032】

【表1】



11  
ポリマー2とアミン錯体の分裂型コットン効果の符号及びモル橢円率〔θ〕

12

アミン	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
	符号	$[\theta]10^{-3}$ (1)	符号	$[\theta]10^{-3}$ (1)	符号	$[\theta]10^{-3}$ (1)
(R)-(+)-3 <sup>a</sup>	+	1.93 (447.0)	-	2.52 (375.5)	+	2.35 (334.0)
(S)-(-)-3 <sup>a</sup>	-	2.60 (447.0)	+	2.49 (375.5)	-	2.44 (334.0)
(R)-(+)-3 <sup>b</sup>	+	0.36 (447.0)	-	0.44 (375.5)	+	0.40 (334.0)
(R)-(+)-3 <sup>b,c</sup>	+	1.40 (447.0)	-	1.33 (375.0)	+	0.88 (316.0)
(R)-(+)-4 <sup>a</sup>	+	0.84 (440.5)	-	1.03 (376.5)	+	0.95 (334.0)
(S)-(+)-5 <sup>a</sup>	-	—	+	0.14 (377.5)	-	0.14 (330.0)
(S)-(+)-6 <sup>a</sup>	-	2.00 (438.5)	+	2.47 (373.0)	-	2.81 (330.0)
(R)-(-)-7 <sup>a</sup>	-	1.28 (447.0)	+	1.63 (373.0)	-	2.00 (334.0)
(R)-(+)-8 <sup>a</sup>	+	3.48 (441.0)	-	2.36 (372.0)	+	2.38 (334.0)
(R,R)-(-)-9 <sup>a</sup>	-	—	-	0.30 (378.0)	+	0.28 (330.0)
(R,R)-(-)-10 <sup>a</sup>	-	—	+	0.06 (386.0)	-	0.12 (334.0)
(S)-(+)-11 <sup>a</sup>	+	0.83 (435.0)	-	1.20 (374.0)	+	1.21 (341.0)
(8R,9S)-(+)-12 <sup>a</sup>	-	4.53 (442.0)	+	2.45 (376.0)	-	—
(8S,9R)-(-)-13 <sup>a</sup>	+	4.57 (447.0)	-	2.12 (385.0)	-	—

## 【0033】

【発明の効果】本発明による新規なアセチレン誘導体の重合体は、光学活性な低分子化合物との相互作用で、ポリマーの不斉が規則的に誘起されることを利用した一種のキラルセンサーとして用いることができる。また、光学分割剤としても有用である。

## 【図面の簡単な説明】

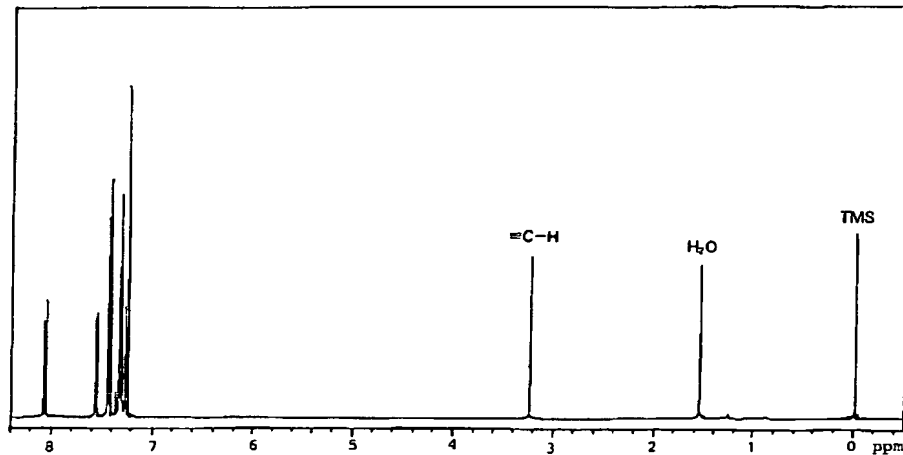
【図1】 実施例1で得られた（4-トリフェニルメチルオキシカルボニルフェニル）アセチレンの<sup>1</sup>H-NMR\*

\* Rスペクトルである。

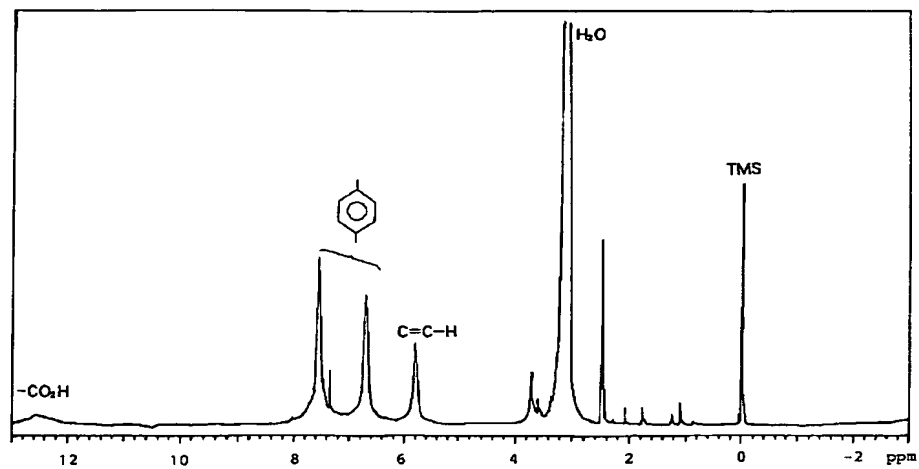
【図2】 実施例1で得られたポリ（4-ヒドロキシカルボニルフェニルアセチレン）の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

【図3】 （R）-又は（S）-1-（1-ナフチル）エチルアミン存在下のポリ（4-ヒドロキシカルボニルフェニルアセチレン）の吸収スペクトル及びCDスペクトルである。

【図1】



【図2】



【図3】

